

Reference 3

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-268228

(P2002-268228A)

(43) 公開日 平成14年9月18日 (2002.9.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
G 0 3 F 7/11	5 0 1	G 0 3 F 7/11	5 0 1 2 H 0 2 5
7/00	5 0 2	7/00	5 0 2 2 H 0 9 6

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-65340(P2001-65340)

(22) 出願日 平成13年3月8日 (2001.3.8)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 中野 克也

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成株式会社内

Fターム (参考) 2H025 AA02 AA03 AA13 AA15 AA16
AB02 AC01 AD01 BC13 BC42
BC52 BC55 CA00 CB11 CB16
DA02 DA03 DA34 DA40
2H096 AA02 BA05 BA06 CA20 EA02

(54) 【発明の名称】 画像形成性が改良されたフレキシ版用感光性樹脂構成体

(57) 【要約】

【課題】 網点濃度が低いレリーフ像を形成し、同時にショルダー角が大きく、凹部の深度が深いフレキシ印刷用感光性樹脂構成体を提供する。

【解決手段】 少なくとも (A) 感光性樹脂層、(B) 層 (A) 上にあり、少なくとも320nm~420nmの範囲に紫外線吸収領域が存在する化合物を含有し、1種以上の重合体から成るスリップ層を含むフレキシ版用感光性樹脂構成体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、(A)感光性樹脂層、
(B)層(A)上にあり、少なくとも320nm～420nmの範囲に紫外線吸収領域が存在する化合物を含有し、1種以上の重合体から成るスリッ層、を含むフレキシ版用感光性樹脂構成体。

【請求項2】 スリッ層(B)の320～390nmにおける透過率が50～70%である、請求項1の構成体。

【請求項3】 スリッ層(B)が、ポリアミド、アルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、ニトロセルロース、セルロースエステル、モノビニル置換芳香族炭化水素と共役ジエンの共重合体、およびモノビニル置換芳香族炭化水素と共役ジエンの共重合体の水素添加反応物、から成る群から選ばれる単独の重合体、もしくは2種以上の重合体の組み合わせから成る、請求項1～2の構成体。

【請求項4】 感光性樹脂層(A)が、モノビニル置換芳香族炭化水素と共役ジエンを重合して得られる熱可塑性エラストマー40～90重量部、分子量が500～5,000の液状ゴム5～40重量部、エチレン性不飽和化合物3～20重量部、光重合開始剤を0.1～3重量部から成る組成物より形成された、請求項1～3の構成体。

【請求項5】 エチレン性不飽和化合物が、その分子量200当たりアクリレート基を1個以上有し、且つ1分子中に2個以上のアクリレート基を有することを特徴とした、請求項4の構成体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はフレキシ印刷に用いられる版材であるフレキシ印刷用感光性樹脂構成体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般的なフレキシ印刷用樹脂構成体は紫外線に対して透明なポリエステルフィルム等の支持体層、及びその上に設けられた感光性樹脂層からなっている。この感光性樹脂構成体を用いてフレキシ印刷用の版を作成する場合、まず構成体の支持体層側全面に紫外線を照射することにより感光性樹脂層を部分硬化させて、感光性樹脂層内部に支持体層側界面から、所定の厚みにコントロールされた均一な硬化層を設け、ついで感光性樹脂上部を覆ったネガフィルムを通して感光性樹脂層に紫外線による画像露光を行った後、感光性樹脂層の未露光部分を現像剤で洗い流して目的とする画像、すなわちレリーフ像を形成せしめた印刷版を得る。

【0003】ここでネガフィルムには、感光性樹脂層に対する均一密着性が要求される。この均一密着性が不良で、感光性樹脂層とネガフィルムの間に局所的に空気層が形成された場合、画像露光の工程で部分的に紫外線の

照射範囲が広がったり、ネガフィルムと感光性樹脂層の界面に介在した空気により反応阻害を受けることにより、露光後の版のレリーフ像はネガフィルムの画像を正確に再現することができなくなる。

【0004】一方、フレキシ印刷では1枚のネガフィルムで複数の印刷版を形成するのが一般的であり、このため画像露光後、容易にネガフィルムを剥離、再使用できるよう、ネガフィルムには感光性樹脂層界面に対する良好な剥離性をも有することが求められている。しかしながら、感光性樹脂層は一般的に粘着性を有しているため、この上にネガフィルムを直接置いた場合、ネガフィルムを感光性樹脂表面に均一に密着させることが困難であるばかりでなく、画像露光後ネガフィルムを感光性樹脂層から剥離する際、感光性樹脂層に貼り付いたネガフィルムが破損して再使用が不可能となりコスト面でも好ましくない。

【0005】これらの問題に対処するために、従来感光性樹脂層とネガフィルムの間にスリッ層と呼ばれる薄い可とう性の層が設けられてきた。このスリッ層は感光性樹脂層に対し十分な密着性を有していると同時に、ネガフィルムに対しても十分な剥離性を有している。そこでスリッ層の上に置かれたネガフィルムのさらにその上から、バキュームシートと呼ばれる薄いポリエチレン等のシートを覆い被せ、ネガフィルムとスリッ層の間に介在する空気を、露光機に備えられた真空装置により排気することにより、ネガフィルムをスリッ層に均一に密着させることで均一なレリーフ画像が得られる。さらに画像露光後、系の真空を破壊した後では、スリッ層からネガフィルムを破損させることなく容易に剥離することが可能である。

【0006】しかしながら従来のスリッ層を用いた場合、ネガフィルムを透過した後、さらにスリッ層を透過して感光性樹脂層に到達した紫外線は、スリッ層の厚みに相当する分、照射範囲が広がったり、ネガフィルムとスリッ層及びスリッ層と感光性樹脂層との界面での屈折、散乱などにより、本来のレリーフ像よりも広い範囲で感光性樹脂の硬化が起こりやすい。また凸部レリーフ像の断面が、すそのが大きく広がった台形のような形状(このような場合、レリーフのショルダー角が小さいという)になったり、凹部では実質的に必要な彫刻深度が得られなくなったりする。

【0007】このような印刷版を用いて印刷をおこなった場合、本来の画像よりも広い範囲にインキが転写され、凸部では太く、凹部では狭い印刷面となるため、最適な印刷品質を得るための印圧許容幅が狭くなるなど、良好な印刷物を得ることが難しくなる。さらに近年高品質の印刷画像の要求から、微細なレリーフ像を得るために紫外線の照射量を増やす傾向にあり、このためレリーフ版のショルダー角は一層小さくなりやすく、その結果、従来のスリッ層を有する感光性樹脂構成体を用い

た場合、網点濃度が低い画像を含むレリーフ印刷版において、凸部のショルダー角が大きく且つ凹部の深度が深い、良好な印刷品質を呈するレリーフ像を形成することが益々困難となってきた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は印刷許容幅が広く、網点濃度が低い画像を含むレリーフにおいても良好な印刷品質のフレキソ印刷物を得るために、優れたレリーフ形状を有するフレキソ印刷版を形成することを可能とするスリップ層を設けた感光性樹脂構成体を提供する

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、下記のフレキソ版用感光性樹脂構成体を用いることで、上記の課題を解決できることを見出した。すなわち、本発明は、少なくとも(A)感光性樹脂層、(B)層(A)上にあり、少なくとも320nm~420nmの範囲に紫外線吸収領域が存在する化合物を含有し、1種以上の重合体から成るスリップ層を含むフレキソ版用感光性樹脂構成体を提供するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で用いられるフレキソ版用感光性樹脂構成体では、少なくとも、(A)ネガフィルムを通した紫外線照射により選択的に光重合可能で、且つ現像剤で現像可能な感光性樹脂層、及び(B)スリップ層の2つの層が含まれている構造を有している。

【0011】本発明におけるスリップ層(B)は、通常0.5~20μmの厚さであり、且つ感光性樹脂層のレリーフ形成面を均一な厚みで完全に被覆する。このスリップ層(B)は、少なくとも320~420nmの紫外線領域に吸収波長のある化合物を含有していることが必要である。層(B)に含まれる紫外線吸収化合物の吸収波長領域が少なくともこの範囲を含むとき、露光後のレリーフ形状が、ショルダー角が大きく、凹部の深度が深いものとなる。好ましくは、少なくとも330~400nmの範囲であり、より好ましくは、340~380nmの範囲である。

【0012】特に、この紫外線吸収化合物を含有したスリップ層(B)全体の波長320nm~390nmにおける紫外線透過率が50~70%のときに、本発明の特徴である、微細な画像を含む図柄においてもショルダー角が大きく、凹部の深度も充分確保された良好なレリーフ像を、実用的な画像露光の紫外線照射時間で形成させるという効果が特に顕著である。このようなスリップ層(B)全体の紫外線透過率は、例えば検出波長320nm~390nmの光量計(オーク社製 MO-2)等、通常知られている測定法により容易に知ることができる。

【0013】上記の、紫外線吸収化合物としては、例えば、アゾ系油溶染料である、オリエント化学社製 Valiosol Yellow MYE、同社製 Valifast Yellow 4120、同 4126、保土谷化学社製 AizenSpilon Yellow GRH、三菱化学社製 Diaresin Yellow Aや、紫外線吸収剤(日本チバガイギー社製 Tinuvin 1130)などが挙げられる。

【0014】これら化合物の含有量は、各化合物及びスリップ層(B)を構成する重合体の紫外線吸光度並びにスリップ層(B)の厚み等によるが、画像露光工程において、層(B)の下に位置する層(A)に対して露光硬化に十分な量の紫外線が照射され得る範囲で適宜調整される。一般的には、スリップ層(B)全重量に対して0.1~50%であり、好ましくは、0.1~30%である。スリップ層(B)を形成する重合体としては、一般的なフレキソ版感光性樹脂構成体用スリップ層として、必要な特性を有するもので、例えばポリアミド、アルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、ニトロセルロース、セルロースエステル、モノビニル置換芳香族炭化水素と共役ジエンの共重合体、およびモノビニル置換芳香族炭化水素と共役ジエンの共重合体の水素添加反応物等より成る群から選ばれる、単独の重合体もしくは2種以上の重合体の組み合わせを挙げることができる。

【0015】スリップ層(B)の成膜方法としては、スリップ層原料となる重合体と所定の紫外線領域吸収化合物を溶媒等に溶解または分散させ、版材の保護層となるフィルム上に塗布、乾燥して得ることができる。この時、スリップ層(B)の必要な特性を確保する目的で、離型剤、可塑剤、密着力調整剤などを適宜添加することもできる。保護フィルムとしては、通常、寸法安定性、耐熱性、機械的強度から厚さ50~200μmのポリエステルフィルムが用いられる。

【0016】感光性樹脂層(A)を選択的に露光して得られるレリーフ画像は、フレキソ印刷版として一般的に要求される特性を備えているもの、すなわち被印刷体となる紙やフィルムに対して良好な印刷性能を発揮するものであれば特に限定されない。そのような特性を有する感光性樹脂層(A)を形成するバインダーポリマーの例としては、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体や、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体に代表されるモノビニル置換芳香族炭化水素と共役ジエンからなる熱可塑性エラストマーが挙げられる。これらのバインダーポリマーは、最終的に得られるフレキソ印刷版の機械的物性が実用的なレベルとなるためには、感光性樹脂層全体に対して、通常40~90重量%を占める。特に可塑剤エラストマーとして液状ゴム例えば日本石油化学社製 LPB、日本曹達社製 NISSO PB、ヒュルス社製 Polyoilなどが挙げら

れ、分子量500～5,000で且つ感光性樹脂層全体に対し5～40重量%を含むことが好ましい。

【0017】感光性樹脂層(A)はまた、紫外線で重合可能なエチレン性不飽和化合物を含有しており、例えばアクリレート化合物、メタクリレート化合物、マレイミド誘導体、フマル酸エステルなどが挙げられる。特にその化合物の分子量200当たりアクリレート基を1個以上含み、且つ1分子中に2個以上のアクリレート基を含む化合物であることがより好ましい。そのような化合物としては、例えばヘキサジオールジアクリレート、ノナジオールジアクリレート、長鎖脂肪族ジアクリレート等を挙げることができ、これらジアクリレート化合物群から選ばれる、2種以上のものを混合して用いることもできる。また、必要に応じて他のエチレン性不飽和化合物を用いることもできる。これらのジアクリレート化合物を感光性樹脂中に含有することにより、感光性樹脂層を紫外線で硬化させる工程で、より少ない照射量でレリーフ画像形成が可能となり生産性を向上させることが可能となる。

【0018】感光性樹脂層(A)には、さらに光重合開始剤として、感光性樹脂層全重量に対し3～20重量%の芳香族ケトン類やベンゾインエーテル類など公知のラジカル重合開始剤、例えばベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、 α -メチルロールベンゾインメチルエーテル、 α -メトキシベンゾインメチルエーテル、2,2ジエトキシフェニルアセトフェノン等を挙げることができ、これら化合物の1種若しくは2種以上の組み合わせで使用する

ことができる。
【0019】最後にこの感光性樹脂層に要求される特性に応じて、熱重合禁止剤、着色剤などの添加剤を含有することもできる。感光性樹脂層(A)は種々の方法で調製することができる。例えば、上述した配合成分を、加熱装置を有するニーダーロールミル、又はスクリー押し出し機で熔融混練し、T型ダイス、プレス成形機などにより所望の厚さの板状に成形することができる。また溶媒を用い、例えばクロロホルム、テトラクロロエチレン、メチルエチルケトン、トルエンなどの溶媒に溶解して混合し、型枠に流延し溶媒を蒸発させ板状に成形することもできる。

【0020】層(A)の下部に位置する支持体層としては、厚みが75～300 μ mの範囲の寸法安定なポリエステルフィルムを用いることができ、場合によっては感光性樹脂層と支持体層を強固に接着させるために、支持体層上に接着層を設けることもできる。支持体層、接着層、感光性樹脂層、スリップ層、および保護フィルムをこの順に積層させた多層の感光性樹脂構成体にするためには、スリップ層が塗布された保護フィルム、及び接着層が塗布された支持体層間に、感光性樹脂層をラミネー

ト密着することにより得ることができる。

【0021】感光性樹脂層を露光硬化させる紫外線光源としては、高圧水銀灯、紫外線蛍光灯、カーボンアーク灯、キセノンランプ、太陽光などがある。ネガフィルムを介して感光性樹脂層に紫外線を露光することにより所望のレリーフ層を得ることができるが、レリーフ像の高さを調整するためには、支持体層側から全面に紫外線を照射する。このレリーフ形成露光と支持体層側からの露光はどちらを先におこなっても良く、さらに同時におこなっても良いが、画像再現性の観点より支持体側からの露光を先に行うのが好ましい。

【0022】感光性樹脂層の露光後、未露光部を洗い出すのに用いられる現像剤としては例えば、テトラクロロエチレン等の塩素系有機溶媒や、石油留分、トルエン、デカリン等の炭化水素類、3-メトキシブチルアセート、ヘプチルアセート等のエステル類などの溶剤にプロパノール、ブタノール、ペンタノール等のアルコール類を混合したものを挙げることができる。以下、実施例に基づき本発明を具体的に説明する。

【0023】

【実施例1～4、比較例1】スリップ層を形成する重合体として、マクロメルト6900(ヘンケル社製)90重量部とタフテックM1913(旭化成社製)10重量部を、予め加熱ニーダーロールミルにて150℃、100rpmの条件で5分間混練し、混合ポリマーを調製した。ついでこのポリマーをイソプロピルアルコール/トルエン=1/1の混合溶媒に溶解し濃度が15重量%の溶液を調製した。

【実施例1】紫外線領域に吸収を持つ染料の、Valiosol YellowMYE(オリエント化学社製)を上記ポリマー溶液71重量部に対し0.70重量部、添加してスリップ層溶液を調製した。

【実施例2】実施例1の染料を0.88重量部としスリップ層溶液を調製した。

【実施例3】実施例1の染料を0.35重量部としスリップ層溶液を調製した。

【実施例4】実施例1の染料を0.25重量部としスリップ層溶液を調製した。

【比較例1】ポリマー溶液に染料を添加することなく、そのままスリップ層溶液とした。

【0024】次にこの溶液を、100 μ mの厚みのカバーシートとなるポリエステルフィルム上に、乾燥後の塗布量が5～5.5g/m²となるようにブレードコーターを用いて塗布し、80℃で2分間乾燥しスリップ層が塗布されたカバーシートを得た。これらの紫外線の吸収量を、光源としてAFP-1500露光機(旭化成社製ランプ:フィリップス社製60W-10Rタイプ)を用い、検出波長320～390nmの光量計(オーク社製MO-2)にてカバーシートを取り除いたスリップ層の透過率を測定した。結果を表1に示す。

	350nm透過率	183line/inch 露度1%の網点の形成状態	100 μ m幅の凸線のショルダー角	500 μ m幅の凹線の深さ
実施例1	59%	形成	55°	190 μ m
実施例2	53%	形成	57°	200 μ m
実施例3	70%	形成	52°	150 μ m
実施例4	75%	形成	50°	120 μ m
比較例1	93%	形成	45°	70 μ m

【0032】

【発明の効果】紫外線吸収領域が存在する化合物を含有したスリップ層と感光性樹脂層よりなるフレキシ印刷用樹脂構成体は、ショルダー角が大きく、凹部の深度が充

10 分確保され、しかも微細なレリーフ像が形成することで、得られたフレキシ印刷版は、印圧許容幅が広く、印刷品質が向上する。